

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060319

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C09D 5/24

H01B 1/22

H05K 3/40

(21)Application number : 08-221440

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1996

(72)Inventor : MARUYAMA MUTSUHIRO
OTANI AKIRA

(54) CONDUCTIVE PASTE COMPOSITION AND WIRING BOARD PRODUCED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a conductive paste compsn. which does not cause film thinning or void formation after thermal curing and has an excellent electric conductivity by compounding a specific copper alloy powder, a specific epoxy compd., an epoxy curative, and an antioxidant and setting the wt. loss after thermal curing at a specified value.

SOLUTION: A copper alloy powder which is represented by the compsn. formula: AgxCu_{1-x} ($0.01 \leq x \leq 0.4$), in which the silver concn. at the surface is higher than the average silver concn., and which has a zone wherein the silver concn. gradually increases from the inside toward the surface is compounded with a liq. epoxy compd. having at least one glycidyl group in the molecule (e.g. neopentyl glycol diglycidyl ether), an epoxy curative (e.g. a novolak phenol resin), and an antioxidant, pref. a fatty acid (e.g. linoleic acid), and the wt. loss after thermal curing is set at 3% or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-60319

(43)公開日 平成10年(1998)3月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 5/24	P Q W		C 0 9 D 5/24	P Q W
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22	A
H 0 5 K 3/40		7128-4E	H 0 5 K 3/40	K

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-221440	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成8年(1996)8月22日	(72)発明者	丸山 睦弘 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	大谷 章 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 導電性ペースト組成物及びそれを用いた配線基板

(57)【要約】

【課題】 加熱硬化後に膜減りやボイドが生じず、良好な導電性が得られる導電性ペースト組成物、及びそれを用いた配線基板を提供する。

【解決手段】 銀を含む銅合金粉末及び液状液エポキシ化合物、エポキシ硬化剤、及び酸化防止剤を含み、加熱硬化後の重量減少率が3%以下である導電性ペースト組成物と、該ペースト組成物をスルーホール内に充填し加熱硬化して形成された配線基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均組成 $Ag_x Cu_{1-x}$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$, x は原子比を示す。) で表わされる銅合金粉末であって、銅合金粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度より大きく、かつ内部から表面に向けて、銀濃度が次第に増加する領域を有する金属粉末と、1分子中に1個以上のグリシジル基を有する液状エポキシ化合物、エポキシ硬化剤、及び酸化防止剤とを含有し、加熱硬化後の重量減少率が3%以下であることを特徴とする導電性ペースト組成物。

【請求項2】 酸化防止剤が脂肪酸である請求項1記載の導電性ペースト組成物。

【請求項3】 酸化防止剤が多価フェノールモノマーである請求項1記載の導電性ペースト組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の導電性ペースト組成物をスルーホール内に充填し、加熱硬化して形成されたスルーホールを有する配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、導電性ペーストに関するものであり、特にプリント回路基板におけるスルーホール充填用導電性ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 導電性ペーストとしては、熱硬化性樹脂中に銀粉や銅粉を混合した、銀ペーストや銅ペーストが知られている。しかし一般的に銀ペーストは導電性には優れるものの耐マイグレーション性に劣る。また銅ペーストの場合には銅が酸化がされやすいという問題がある。耐酸化性や耐マイグレーション性に優れた銅と銀の合金粉を用いた熱硬化型ペーストが知られているが（特開平2-282401号公報、特開平4-268381号公報）、フェノール樹脂など熱硬化性樹脂を用いており、ペーストに適度な流動性を与えるために揮発性の溶剤を多く含む。このため、スルーホール内部に充填し加熱硬化した後のペースト硬化物は溶剤の揮発に伴って大きな膜減りを起こしてしまうため、スルーホール上部への部品の実装性に劣り、また、溶剤の揮発に伴ってボイドが発生しやすくスルーホールの信頼性の低下を引き起こしていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 加熱硬化後にスルーホール内に膜減りやボイドが発生することなく、しかも、良好な導電性を有する硬化体を得ることができる導電性ペースト、及びそれを用いた配線基板を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、金属粉末として所定の銅合金粉末を用いたペースト組成物において、溶剤などの揮発性成分量を所定量以下に低減し、熱硬化性

樹脂に液状エポキシ化合物を用いて流動性を保持させ、かつ酸化防止剤を添加したペーストをスルーホールに充填することにより、加熱硬化後にスルーホール内に膜減り及びボイドが発生することなく、良好な導電性が得られることを見だし本発明に至った。

【0005】 すなわち、本発明は以下のとおりである。

1. 平均組成 $Ag_x Cu_{1-x}$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$, x は原子比を示す。) で表わされる銅合金粉末であって、銅合金粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度より大きく、かつ内部から表面に向けて、銀濃度が次第に増加する領域を有する金属粉末と、1分子中に1個以上のグリシジル基を有する液状エポキシ化合物、エポキシ硬化剤、及び酸化防止剤とを含有し、加熱硬化後の重量減少率が3%以下であることを特徴とする導電性ペースト組成物。

2. 酸化防止剤が脂肪酸である上記1の導電性ペースト組成物。

3. 酸化防止剤が多価フェノールモノマーである上記1の導電性ペースト組成物。

4. 上記1、2又は3の導電性ペースト組成物をスルーホール内に充填し、加熱硬化して形成されたスルーホールを有する配線基板。

【0006】 本発明の導電性ペースト組成物においては、加熱硬化による重量減少率を3%以下にすることが必要である。一般的には揮発性成分の量が少ないほど膜減り及びボイドの発生が低減するが、加熱硬化による重量減少率を3%以下にすることにより、実質的にスルーホール内の膜減りやボイドの発生を抑制することができる。これは、重量減少率が3%を越えると、加熱硬化時の揮発性成分の気化が激しくなり、組成物中を拡散して表面から大気中に放出される量を上回るため、スルーホール内で発泡しボイドが形成され、また膜減りの原因にもなる、と推測される。用いる熱硬化性樹脂および添加剤に揮発性の充分低いものを選ぶことにより、加熱硬化時の重量減少率を3%以下にすることができる。本発明における加熱硬化時の重量減少率は、導電性ペースト組成物をガラス基材-エポキシ樹脂板上で一辺が200mmの正方形で厚み100μmのシート状にし、実際に行う硬化温度で加熱硬化して測定した。

【0007】 本発明で金属微粉末として用いる銅合金粉末の平均組成は $Ag_x Cu_{1-x}$ (ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.4$, x は原子比を示す。) で表されるが、 x が0.01未満では十分な耐酸化性が得られず、0.4を越える場合には耐エレクトロマイグレーション性が不十分である。さらに $0.01 \leq x \leq 0.4$ の範囲で不活性ガスアトマイズ法によって作製された銅合金粉末であって、該粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度よりも高いものである。この粉末表面および表面近傍の銀濃度はXPS (X線光電子分光分析装置) で求めることができる。平均の銀濃度の測定は試料を濃硝酸中で溶解し、ICP

(高周波誘導結合型プラズマ発光分析計)を用いて行える。本発明の銅合金粉末は粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度より高いものであるが、耐酸化性等の特性がより好適に発現されるためには、粉末表面の銀濃度が平均の銀濃度の1.4から10倍の範囲であることが好ましい。

【0008】本発明で用いる銅合金粉末は、窒素ガス、アルゴンガス、水素ガス、ヘリウムガスなどを用いた不活性ガスアトマイズ法により作製される。この不活性ガスアトマイズ法は次のような方法がその一例である。まず、銅、銀の混合物もしくは合金を、不活性ガス中あるいは真空中で高周波誘導加熱を用いて、るつぼ中で融解する。融解後、るつぼ先端より融液を不活性ガス雰囲気中へ噴出する。噴出と同時に、圧縮された不活性ガスを断熱膨張させて発生した高速気流を融液に向かって噴出させ、銅合金粉末を作製することができる。粉末形状は球状が一般的である。また、平均粒子径は0.1から100 μm が一般的であるが、1から30 μm が好ましく、1から20 μm が特に好ましい。

【0009】導電性ペースト組成物中に含まれる銅合金粉末の量は10重量%から96重量%が好ましく、50重量%から93重量%がさらに好ましい。銅合金粉末の量が少なすぎると硬化体の導電性が充分でなく、多すぎると硬化物中にボイドが生じ信頼性の低下をまねき好ましくない。粉末の形状は球形の場合に流動性が良好で好ましいが、印刷特性の制御などのために、スタンプミル、ボールミル、振動式ボールミル等の方法で機械的に変形させて得た鱗片形やその他の形状のものを用いることも可能である。また必要に応じ銅合金粉末以外の粉体を粉体合計の重量が上記の重量%を超えない範囲で添加することが可能であり、銀粉、銀-パラジウムなどの銀合金粉、電解銅粉や化学還元銅粉などの銅粉、銀めっき銅粉、カーボン粉、窒化珪素粉、シリカ粉などが例示できる。該銅合金粉以外の粉体は、その比率が多すぎるとペースト流動性が低下するため、粉体中の含有量は20重量%以下が好ましい。

【0010】本発明に用いられる熱硬化性樹脂は、1分子中に1個以上のグリシジル基を有する液状エポキシ化合物であり、フェノキシアルキルモノグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサングリオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、N,Nジグリシジルアニリン、N,Nジグリシジルトルイジン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルおよび液状の各種ポリシロキサンジグリシジルエーテルなどが例示される。使用する硬化条件において液状エポキシ化合物の揮発性が大きすぎるとスルーホール内部に膜減りが生じる。このため導

電性ペースト組成物の硬化温度に合わせて加熱硬化後の重量減少率が3%以下になるよう液状エポキシ化合物を選定する必要がある。液状エポキシ化合物と金属粉末の比率を調整することによりペースト組成物の粘度を調整することができ、充填するスルーホールの穴径や基板厚み、印刷条件にあった粘度に調整することが必要である。

【0011】本発明において、硬化物の耐熱性や耐薬品性などの物性を調整するため各種の分子量のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂やレゾール型フェノール樹脂およびノボラック型フェノール樹脂などを混合しても良い。さらにペーストの流動性、印刷性、分散性などを調整するため、各種の熱可塑性樹脂を添加しても良い。例えばポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などがあげられる。

【0012】本発明に用いるエポキシ硬化剤としては一般的なエポキシ硬化剤を用いることができるが、室温での反応性が高い場合は使用直前に開始剤を含む液をペーストに混合したり、硬化剤を100 μm 程度のゼラチンなどのカプセルに封入したマイクロカプセルにするなどの工夫が必要である。例えば、脂肪族ポリアミン系としてトリエチレンテトラミン、m-キシレンジアミンなどがあり、芳香族アミン系としてはm-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンなどがあり、第三級アミン系としてはベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールがあり、酸無水物系としては無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などがあり、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス系としてはBF₃-モノエチルアミンコンプレックス、BF₃-ピペリジンコンプレックスなどがある。あるいはビスフェノールAなどのビスフェノール化合物でも良い。またジシアンジアミド、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリス

(メチルアミノ)シランなどがある。樹脂系硬化剤としてはリノレン酸二量体とエチレンジアミンなどから作ったポリアミド樹脂、両端にメルカプト基を有するポリスルフィッド樹脂、ノボラック系フェノール樹脂などがある。これらは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。硬化剤の添加量は硬化剤の種類により異なる。例えば酸無水物系などのように化学量論的にグリシジル基と反応する場合はエポキシ当量から最適添加量が決められる。また触媒的に反応する場合は、3~30重量%が一般的である。

【0013】本発明で添加する酸化防止剤としては、脂肪酸およびその金属塩、ジカルボン酸、オキシカルボン酸、フェノール類、金属キレート剤、高級脂肪族アミン、有機チタネート化合物、ロジン、アントラセン及びその誘導体などが挙げられるが、プロピオン酸、リノール酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ペンタデシル酸などの脂肪酸もしくはレゾルシン、カテコール、ハイドロキノンなどの多価フェノールモノマーが特に好ましい。添

加する酸化防止剤の量は一般的には金属粉末に対して 0. 1～2. 0 重量%が好ましいが、添加量が少なすぎると金属粉末が酸化を受けやすく、また多すぎるとペーストの吸湿性が高くなるので、0. 3～1. 0 重量%がさらに好ましい。

【0014】本発明に用いる導電性ペースト組成物には分散安定剤、可塑剤、皮張り防止剤、粘度調整剤など各種の添加剤を用いることができる。本発明における加熱硬化条件は、樹脂が充分硬化するとともに熱による劣化が問題にならない範囲であれば、特に制限はない。一般的な温度範囲としては150℃～220℃であるが、固形の硬化剤を溶解する目的でこれより低い温度で予備加熱を行ってもよい。

【0015】本発明に用いる導電性ペースト組成物は上記の各種成分をボールミル、ロールミル、プラネタリーミキサー等の各種混練機を用いて常法により、例えば10分～60分間混練する事により得られる。混練後の導電性ペースト組成物に含まれる気泡を除くため、減圧脱泡する事も効果的である。本発明に用いるスルーホール回路基板の基板材料としては、公知の材料を用いることができる。例えば、紙基材、ガラス布あるいはガラス不織布などの1種以上の基材に、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイイミドトリアジン樹脂、ポリアミド樹脂などの硬化性樹脂を含浸させたいわゆるリジッド配線板がある。あるいはポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂からなるフィルム上に配線を施したフレキシブル配線板がある。その他金属板を芯材とした基板やコンポジット基板あるいはセラミック基板なども利用できる。

【0016】本発明に用いるスルーホールの穴開けの方法としては、公知の方法が可能である。例えばパンチ穴開け法やドリル穴開け法がある。スルーホールの穴の内径は特に制限はないが、ペーストを充填し加熱硬化する事が可能な程度の穴径であって、0. 2mmから2mmの範囲が一般的である。またスルーホールの穴は必要に応じて貫通孔ではなく、基板の途中で閉塞されていても良い。

【0017】本発明に用いる、スルーホール内にペーストを充填する方法としてはスクリーン印刷法が一般的であるが、ディスペンサーによる注入なども可能である。スクリーン印刷において使用する印刷用マスクは特に限定はされない。代表的なものとしては、ステンレススチール、シルク、ポリエステル等の材質からなるスクリーンメッシュに乳剤を塗布し画像形成して得られる一般的なスクリーン版、ステンレススチール板をエッチングし作成されるメタルマスク版などが挙げられる。

【0018】本発明に用いるスクリーン印刷法は、公知の方法が可能である。一般的には基板に印刷用マスクを積層し、スクリーン印刷機を用いてペーストをスキージ

ーによりスルーホール内に充填する。充填量が最適になるよう、印圧やスキージの角度、硬度、速度および印刷用マスクに形成されたペーストの通過する穴径などを調整する。

【0019】印刷後は所定の温度で加熱することによりペーストを硬化させるが、加熱炉としてはバッチ式のオープンまたは連続式のコンベア炉などが例示される。また、本発明の導電性ペースト組成物は、放熱用のサーマルビア充填ペースト、LSIチップその他表面実装部品の基板への接着剤、あるいはフリップチップ実装用の接着剤としても使用可能であることは言うまでもない。

【0020】

【発明の実施の形態】以下実施例と比較例によって本発明を具体的に説明する。

【0021】

【実施例1】

(1) 銅合金粉末の作成

銅合金粉末は以下の方法で得た。銅粉(純度99. 9%) 837g、銀粉(純度99. 9%) 63gを混合し、黒鉛をつぼ(窒化ホウ素製ノズル付き)に入れ、アルゴン雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解し、1600℃まで加熱した。この融液をアルゴン大気圧下でノズルより30秒間で噴出した。同時に、ボンベ入りアルゴンガス(ボンベ圧力150気圧) 4. 2NTPm³を噴出する融液に向かって周囲のノズルより噴出した。得られた粉末を走査型電子顕微鏡(株)日立製作所製 S-900)で観察したところ球状(平均粒径19. 6μm)であった。この粉末表面の銀濃度をXPS(KRATOS社製 XSAM800)を用いて分析した結果、Ag/(Ag+Cu)(原子比)は0. 147であった。また、濃硝酸に粒子を溶解し、ICP(セイコー電子(株)製 JY38P2)により平均の銀濃度を測定したところ、Ag/(Ag+Cu)(原子比)Xは0. 042であった。粉末表面の銀濃度は、平均の銀濃度の3. 5倍であった。得られた銅合金粉末のうち20μm以下の径の粉末を分級して抜き出しペースト作成に使用した。

【0022】(2) 導電性ペースト組成物作成

上記の銅合金粉を39重量部とネオベンチルグリコールジグリシジルエーテル(1500NP、共栄社化学(株)製) 3. 6重量部、ノボラック型フェノール1. 3重量部、ハイドロキノン1. 9重量部とを加え、3本ロールで20分間混練して得たペーストに、マイクロカブセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX-3741(旭化成工業(株)製)を0. 63重量部加え、金属へらで5分間混練した。

【0023】(3) 加熱硬化後の重量減少率と導電度
上記の方法で作成した導電性ペースト組成物を、ガラス基材-エポキシ樹脂板上で80℃30分間、180℃60分間の条件で1辺が200mmの正方形で厚み100

μm のシート状にして加熱硬化した。加熱硬化後の重量減少率を測定した結果、1%であった。4端子法で測定した体積抵抗は $1.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。

【0024】(4) ペースト充填と硬化

厚さ0.4mmのガラス基材-エポキシ樹脂板の両面に厚み $35 \mu\text{m}$ の銅箔を積層した銅張り積層基板に、ドリルの直径0.4mm ϕ で形成した貫通孔をもつスルーホール基板を作成した。上記の方法で作成したペーストを、乳剤厚 $25 \mu\text{m}$ 、孔径0.8mm ϕ のステンレス製スクリーン版および、ウレタンゴム製のスキージーを用いてスクリーン印刷法により、上記スルーホールに充填した。次に、 80°C 30分間、 180°C 60分間の条件で該ペーストを硬化し、ペーストの硬化物で充填されたスルーホールを得た。得られたスルーホールの断面を顕微鏡(倍率50倍)で観察した結果、硬化物に膜減りやボイドは認められなかった。スルーホール抵抗(以下、TH抵抗という。)は200穴平均で $12 \text{m}\Omega/\text{穴}$ であった。

【0025】

【実施例2】実施例1と同じ銅合金粉末を39重量部とネオベンチルグリコールジグリシジルエーテル(1500NP、共栄社化学(株)製)3.6重量部、ビスフェノールA1.3重量部、ヒドロキノン1.9重量部とを加え、3本ロールで20分間混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX-3741(旭化成工業(株)製)を0.63重量部加え、金属へらで5分間混練した。1辺が200mmの正方形で厚み $100 \mu\text{m}$ のシート状にして 80°C 30分間、 180°C 60分間の条件で加熱硬化した。加熱硬化後の重量減少率を測定した結果、1%であった。4端子法で測定した体積抵抗は $2.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。実施例1と同様の基板に同様の方法でペーストを充填し、同様の方法で加熱硬化させたところ、スルーホール内の硬化物に膜減りやボイドは認められなかった。TH抵抗は200穴平均で $15 \text{m}\Omega/\text{穴}$ であった。

【0026】

【実施例3】実施例1と同じ銅合金粉末39重量部とリノール酸(東京化成(株)社製)0.14重量部を窒素気流下でよく混合し、これにネオベンチルグリコールジグリシジルエーテル(1500NP、共栄社化学(株)製)3.6重量部、ビスフェノールA1.3重量部を加え、3本ロールで20分間混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX-3741(旭化成工業(株)製)を0.63重量部加え、金属へらで5分間混練した。 80°C 30分間、 180°C 60分間の条件で1辺が200mmの正方形で厚み $100 \mu\text{m}$ のシート状にして加熱硬化した。加熱硬化後の重量減少率を測定した結果、1%であった。4端子法で測定した体積抵抗は $5.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。実施例1と同様の基板に同様の方法でペーストを充填

し、同様の方法で加熱硬化させたところ、スルーホール内の硬化物に膜減りやボイドは認められなかった。TH抵抗は200穴平均で $30 \text{m}\Omega/\text{穴}$ であった。

【0027】

【実施例4】実施例1と同じ銅合金粉末を39重量部とオルソトルイジンジグリシジルエーテル(GOT、日本化薬(株)製)4.2重量部、ノボラック型フェノール1.5重量部、ヒドロキノン1.9重量部とを加え、3本ロールで20分間混練して得たペーストにマイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるHX-3741(旭化成工業(株)製)を0.63重量部加え、金属へらで5分間混練した。1辺が200mmの正方形で厚み $100 \mu\text{m}$ のシート状にして 80°C 30分間、 180°C 60分間の条件で加熱硬化した。加熱硬化後の重量減少率を測定した結果、0.5%であった。4端子法で測定した体積抵抗は $4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。実施例1と同様の基板に同様の方法でペーストを充填し、同様の方法で加熱硬化させたところ、スルーホール内の硬化物に膜減りやボイドは認められなかった。TH抵抗は200穴平均で $25 \text{m}\Omega/\text{穴}$ であった。

【0028】

【比較例1】実施例1と同じ銅合金粉末を100重量部とレゾール型フェノール樹脂を14重量部およびブチルカルビトールを10重量部加え、3本ロールで30分間混練してペーストを得た。1辺が200mmの正方形で厚み $100 \mu\text{m}$ のシート状にして 80°C 30分間、 180°C 60分間の条件で加熱硬化した。加熱硬化後の重量減少率は7%であった。実施例1と同様にして、スルーホール基板のスルーホール内部に上記のペーストを充填し、 180°C 60分間の条件で該ペーストを硬化した。得られたスルーホールの断面を観察した結果、スルーホールおよび硬化物の内部に膜減りやボイドが認められた。

【0029】

【比較例2】ヒドロキノンを添加しない以外は実施例1と同じ組成のペーストを、1辺が200mmの正方形で厚み $100 \mu\text{m}$ のシート状にして 80°C 30分間、 180°C 60分間の条件で加熱硬化した。加熱硬化後の重量減少率は1%であったが、4端子法で測定した体積抵抗は $4.0 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ であった。実施例1と同様の基板に同様の方法でペーストを充填し、同様の方法で加熱硬化させたところ、スルーホール内の硬化物に膜減りやボイドは認められなかったが、TH抵抗は無限大であった。

【0030】

【比較例3】リノール酸を添加しない以外は実施例3と同じ組成のペーストを、1辺が200mmの正方形で厚み $100 \mu\text{m}$ のシート状にして 80°C 30分間、 180°C 60分間の条件で加熱硬化した。加熱硬化後の重量減少率は1%であったが、4端子法で測定した体積抵抗は

無限大であった。実施例 1 と同様の基板に同様の方法でペーストを充填し、同様の方法で加熱硬化させたところ、スルーホール内の硬化物に膜減りやボイドは認められなかったが、TH抵抗は無限大であった。

【0031】

【発明の効果】本発明の導電性ペースト組成物は、スル

ーホール内部に充填した後、加熱硬化した際に膜減りやボイドを生じず、また良好な導電性を保つ。これにより、スルーホールの信頼性が向上し、またスルーホール上部への部品の実装が容易になることから、産業状大いに有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.